

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-226675  
(P2002-226675A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークコード*(参考)
C 0 8 L	63/00	C 0 8 L 63/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/36	C 0 8 K 3/36	4 J 0 4 0
	5/521	5/521	5 F 0 4 7
C 0 9 J	163/00	C 0 9 J 163/00	5 G 3 0 5
H 0 1 B	3/40	H 0 1 B 3/40	C

(21)出願番号 特願2001-27819(P2001-27819)

(71)出願人 390022415  
東芝ケミカル株式会社  
東京都港区新橋3丁目3番9号

(72)発明者 金古 健  
神奈川県川崎市川崎区千鳥町9番2号 東  
芝ケミカル株式会社川崎工場内

(74)代理人 100084065  
弁理士 諸田 英二

(22)出願日 平成13年2月5日(2001.2.5)

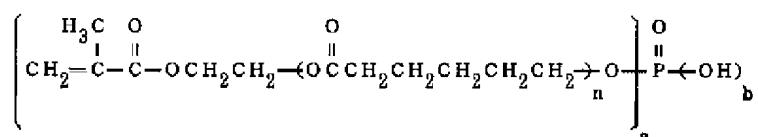
最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 絶縁性ペースト

(57) 【要約】

【課題】 ポリイミド基板など樹脂基板に対しての接着性に優れ、実装信頼性が高い絶縁性ペーストを提供する。

【解決手段】 (A) 液状エポキシ樹脂、(B) 前記エポキシ樹脂の硬化剤、(C) シリカ粉末および(D) 下記一般式で示される有機リン酸エステル

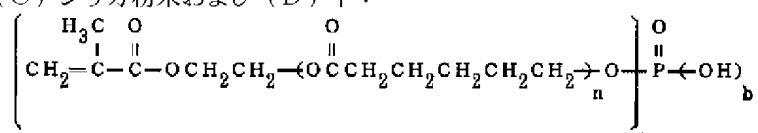


(但し、式中、nは0又は1～3の整数を、aは1～3の整数を、bは0又は1～2の整数を、それぞれ表す)

を必須成分としてなる絶縁性ペーストである。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 液状エポキシ樹脂、(B) 前記エポキシ樹脂の硬化剤、(C) シリカ粉末および(D) 下記の少なくとも1種の樹脂の混合物。



(但し、式中、nは0又は1～3の整数を、aは1～3の整数を、bは0又は1～2の整数を、それぞれ表す)を必須成分としてなることを特徴とする絶縁性ベースト。

【請求項2】 (D) の有機リン酸エステルが、(A) エポキシ樹脂、(B) エポキシ樹脂の硬化剤および (C) シリカ粉末の合計量に対して0.1~10重量%の割合で含有される請求項1記載の絶縁性ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

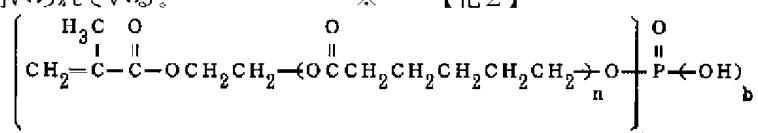
[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁性ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、PPGA（プラスチックピングリットアレイ）やBGA（ボールグリットアレイ）を含むCOB（チップオンボード）タイプの半導体装置において、半導体チップの樹脂基板への接着には、エポキシ樹脂を主体とする非導電性ペーストが使用され、この半導体チップを接続する工程は、素子の長期信頼性に影響を与える重要な工程の一つである。

【0003】従来、この絶縁性ペーストを構成する原料としては、エポキシ樹脂（固体、液体）と、その硬化剤としてアミン系化合物、酸無水物、フェノール系化合物が用いられている。また、半導体素子と封止用樹脂との熱膨張係数の差から生じる応力歪を低減するため、充填剤としてシリカ粉末が用いられている。



(但し、式中、nは0又は1～3の整数を、aは1～3の整数を、bは0又は1～2の整数を、それぞれ表す)を必須成分としてなることを特徴とする絶縁性ペーストであり、またその絶縁性ペーストにおいて、(D)の有機リン酸エステルが、(A)、(B)、(C)成分の合計に対して0.1～10重量%の割合で含有されるものである。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

\*記一般式で示される有機リン酸エステル

【化1】

※ [0004]

10 【発明が解決しようとする課題】近年、パッケージの小型化、薄型化、多ピン化の進行に伴い、さらなる絶縁性ペーストの特性向上が必要とされるようになっている。

【0005】特に、樹脂基板と半導体素子を接着させている絶縁性ペーストの密着性については、より一層満足される樹脂材料が要求されるようになっている。従来のペーストでは、素子の長期信頼性をなくす原因として、素子・基板間のペースト界面を発生源とするモールド樹脂の剥離やクラックが問題となっている。これらは、絶縁性ペーストの基板からの剥離がきっかけなってできる

20 と考えられている。これらの評価方法として、ペーストによって接着された素子／基板との接着強度および半導体の信頼性評価としてはリフロー半田耐熱性の試験が行われる。

【0006】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、ポリイミド基板など樹脂基板に対しての接着性に優れ、実装信頼性が高い絶縁性ペーストを提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成しようと鋭意研究を重ねた結果、後述する配合の組成物が、上記の目的を達成できることを見いだし、本発明を完成したものである。

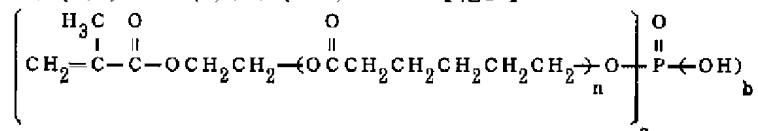
【0008】即ち、本発明は、(A) 液状エポキシ樹脂、(B) 前記エポキシ樹脂の硬化剤、(C) シリカ粉末および(D) 下記一般式で示される有機リン酸エステル

[442]

★【0010】本発明に用いる(A)液状エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂で液状のものであれば、いかなるものでも使用することができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂(ノボラック・エポキシ樹脂)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、特殊多官能型エポキシ樹脂等が挙げら

れ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。なお、市販のエポキシ樹脂（ビスフェノール型エポキシ樹脂）には、反応性希釈剤または可塑剤を含むものがあるが、本発明においても反応性希釈剤または可塑剤を使用して液状とすることができる。

【0011】本発明に用いる(B)のエポキシ樹脂の硬化剤としては、前記した液状エポキシ樹脂と反応し硬化可能なものであれば、いかなるものでも使用することができ、例えば、ノボラックフェノール樹脂、クレゾールノボラックフェノール樹脂、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、無水フタル酸誘導体、ジシアソジアミド、イミダゾール、アルミニウムキレート、BF<sub>3</sub>のようなルイス酸のアミン錯体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独あるいは硬化を阻害しない範囲において2種以上を混合して使用することができる。また、これらの硬化剤は、予め溶剤に溶解させておくことができる。ここで溶剤としては、ジオキサン、ヘキサン、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン、エチ\*



(但し、式中、nは0又は1～3の整数を、aは1～3の整数を、bは0又は1～2の整数を、それぞれ表す)  
特徴としては、有機リン酸エステルの末端側にビニルエステル樹脂の構造を含んでいることである。具体的には、例えば、KAYAMER PM-2、PM-21  
(日本化薬社製、商品名)、EB168、PM170  
(ダイセルユーシービー社製、商品名)などが挙げられる。

【0014】また、これら有機リン酸エステルの配合割合は、とくに限定されないが、上記(A)、(B)、(C)の合計量に対して0.1～10重量%の割合が望ましい。その割合が0.1重量%未満では、得られるペーストの基板との密着が不十分となり、10重量%を超えると耐熱性が不十分となり好ましくない。

【0015】本発明の絶縁性ペーストは、上述した(A)液状エポキシ樹脂、(B)エポキシ樹脂の硬化剤、(C)シリカ粉および(D)有機リン系化合物を必須成分とするが、本発明の目的に反しない限り、また必要に応じて、粘度調整のための溶剤、反応性希釈剤、消泡剤、カップリング剤その他各種の添加剤を適宜配合することができる。

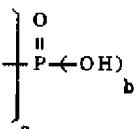
【0016】粘度調整のための溶剤としては、例えば、酢酸セロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、 $\alpha$ -ブチルラクトン、1,3-ジメチ

\*ルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。さらに、前記（A）エポキシ樹脂に（B）硬化剤を添加した後のものを、これらの溶剤に溶解させることも可能である。

【0012】本発明に用いる(C)シリカ粉末としては、通常充填剤として使用されているシリカ粉末を広く使用することができるが、特に不純物濃度が低く、平均粒径が30μm以下の微粉末が望ましい。平均粒径が30μmを超えると、得られる絶縁性ペーストの耐湿性および塗布作業性が悪くなり、好ましくない。また、シリカ粉末の配合割合は、特に限定されないが、全体に対して20～70重量%の割合とすることが望ましい。

【0013】本発明に用いる(D)有機リン酸エステルとしては、下式に示される構造をもち、

〔化3〕



※ルーアイミダゾリジドン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0017】反応性希釈剤としては、例えば、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-s e c-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、(ボリ)エチレングリコールグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0018】さらに、カップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランや40  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0019】本発明の絶縁性ペーストは、常法に従い上述した各成分を十分混合した後、更に例えディスパース、ニーダー、三本ロールミル等による混練処理を行い、その後減圧脱泡して製造することができる。こうして製造した絶縁性ペーストは、通常、シリンジに充填しディスペンサを用いて、あるいはスクリーン印刷法を用いて基材上に吐出し、半導体チップを接着して加熱等により硬化させる。その後、ワイヤボンディングを行い、樹脂封止材で封止して樹脂封止型の化合物半導体装置を

製造することができる。なお、絶縁性ペーストを硬化させるにあたっては、通常120°C～200°Cで1時間から2時間の加熱により実施される。

#### 【0020】

【作用】本発明の絶縁性ペーストは、(A)液状エポキシ樹脂に(B)エポキシ樹脂の硬化剤および、(C)シリカ粉末とともに特定の(D)有機リン酸エステルが配合されることによって、熱時での接着強度が向上し、さらにリフロー半田耐熱性試験に優れ、信頼性を高いものとすることができたものである。

#### 【0021】

【発明の実施形態】次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において「部」とは特に説明のない限り「重量部」を意味する。

#### 【0022】実施例1

以下の化合物を準備した。

【0023】ビスフェノールFグリシジルエーテルのYL983U(油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)100部、イミダゾールの2PHZ(四国化成株式会社製、商品名)4部、ジアンジアミドを4部、シリカ粉末100部、希釈剤としてフェニルグリシジルエーテル10部、および有機リン酸エステルとしてPM-2(日本化薬社製、商品名)1部を十分混合した後、さらに三本ロールで混練して、減圧脱泡および遠心脱泡処理を行い、絶縁性ペーストを製造した。

#### 【0024】比較例1

10 10

\*エポキシ樹脂をベースとした無溶剤型絶縁性ペーストの代表として、以下の組成物を準備した。

【0025】ビスフェノールFグリシジルエーテルのYL983U(油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)

100部、イミダゾールの2PHZ(四国化成株式会社製、商品名)4部、ジアンジアミドを4部、シリカ粉末100部、および希釈剤としてフェニルグリシジルエーテル10部を十分混合した後、さらに三本ロールで混練して、減圧脱泡および遠心脱泡処理を行い、比較例1の絶縁性ペーストを製造した。

#### 【0026】比較例2

比較例1の絶縁性ペーストの組成に添加剤としてトリエチルホスフェート(TEP)1部を添加し、比較例1と同様にして、比較例2の絶縁性ペーストを製造した。

#### 【0027】比較例3

比較例1の絶縁性ペーストの組成に添加剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)1部を添加し、比較例1と同様にして、比較例2の絶縁性ペーストを製造した。

20 20 【0028】実施例1および比較例1～3で得た絶縁性ペーストを用いて、半導体チップと樹脂基板(BT基板)とを接着硬化させて、接着強度を測定した。また、封止剤にてモールドし、組み立てられたパッケージでリフロー半田耐熱性評価を行った。評価は以下の条件を行った。これらの結果を表1に示したが、いずれも本発明が優れており、本発明の顕著な効果が認められた。

#### 【0029】

#### 【表1】

特性	例	実施例 1	比較例		
			1	2	3
添加剤の種類	PM-2		なし	TEP	TPP
添加剤の配合量(部)	1		0	1	1
粘度(Pa.s)	105		100	104.5	100
チクソ性	5.5		4.3	2.1	3.4
接着強度(N) *1	40.5		15.3	16.3	11.0
リフロー半田耐熱性*2 (クラック発生数 /試料数)	0/10		10/10	10/10	10/10

\*1: BT基板(レジスト面)に4mm角のシリコンチップを絶縁性ペーストを用いて接着し、キュア後、240°Cにおけるダイシェア強度を測定した。

【0030】\*2: 半導体チップを基板(BT)に接着し、硬化後、モールド樹脂によりチップ上面を片面封止した。それを60°C/60RH%、168hrsの吸水処理を行った後リフロー処理(最大240°C×3回)し※50

※た。1サンプルは、n=10で行い、それぞれのペースト/基板とのクラック・剥離状態をSAT/断面観察した。

#### 【0031】

【発明の効果】以上の説明および表1から明らかなように、本発明の絶縁性ペーストは、基板への密着性、リフロー半田耐熱試験に優れ、実装工程中のチップの剥離

の問題を克服できるものである。従って、この絶縁性ペーストを使用することにより、信頼性の高い半導体装置

を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. C1.7

識別記号

F I

テマコード (参考)

H O 1 L 21/52

H O 1 L 21/52

E

F ターム(参考) 4J002 CC032 CD051 CD061 CD081  
 DJ017 DK006 EL136 EP026  
 EU116 EW048 EZ006 FD017  
 FD142 FD146 FD208 GJ01  
 GQ01  
 4J040 EC061 EC071 EC091 EC251  
 HA306 HD24 JA05 JB02  
 KA03 KA16 LA09 NA20  
 5F047 BA34 BA51  
 5G305 AA07 AB24 AB34 BA09 CA15  
 CB23 CC02 CD08 CD12